

(57) Zusammenfassung

Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate der allgemeinen Formel (I), in der die Variablen die folgende Bedeutung haben: R¹, R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Oxy, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl oder ein Rest der Formel (a), R³ Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkoxy, C₃-C₈-Cycloalkylmethoxy, Phenoxy oder ein Rest (b), R⁴ Wasserstoff oder ein Rest (c), R⁵ -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ oder Cyano, R⁶ ein Rest R⁵, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl, R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkylmethyl oder Phenyl, R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxy carbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolyreste oder Xylyreste substituiert sein kann, R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxy carbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolyreste oder Xylyreste substituiert sein kann, X Sauerstoff, Schwefel oder -NR⁹-, A C₂-C₃₀-Alkylen, wobei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₃-C₈-Cycloalkylen, C₃-C₈-Cycloalkyl-bismethylen, Phenyle, Biphenyle oder Reste (d), (e), (f), (g) oder (h), (i) oder (j), in denen n 2 bis 12, m 1 bis 2000 und o 2 oder 3 bedeuten.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

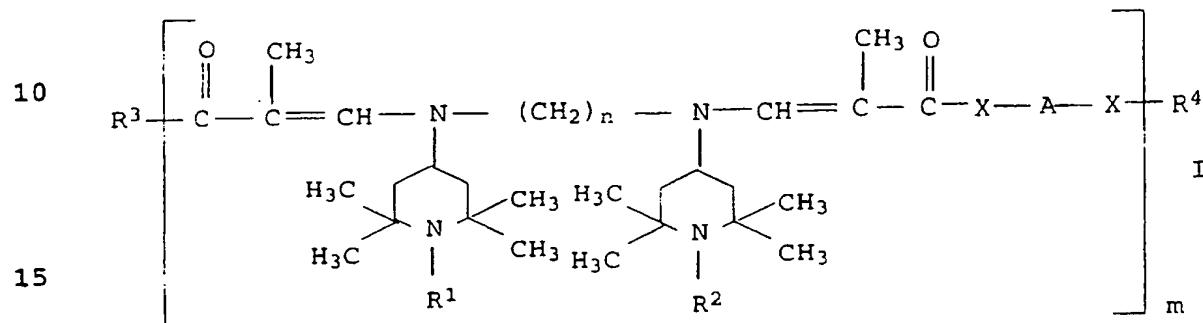
AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bohnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BR	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	ML	Mali	TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	MN	Mongolei	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MR	Mauretanien	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MW	Malawi	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MX	Mexiko	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CG	Kongo	KE	Kenia	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	PL	Polen		
CM	Kamerun	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CN	China	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CU	Kuba	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
CZ	Tschechische Republik	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DE	Deutschland	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
DK	Dänemark	LR	Liberia	SG	Singapur		
EE	Estland						

Tetramethylpiperidinengruppen enthaltende Polykondensate

Beschreibung

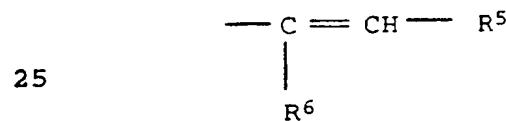
5

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Tetramethylpiperidinengruppen enthaltende Polykondensate der allgemeinen Formel I

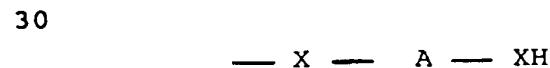


in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

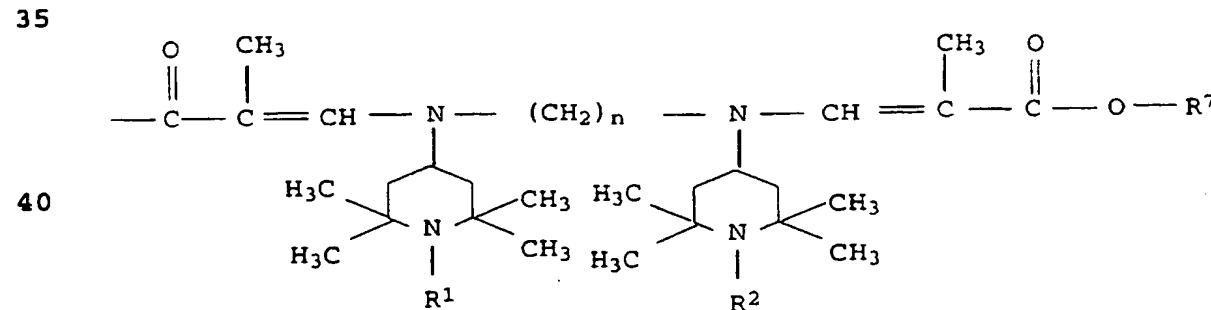
20 R¹, R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, Oxy, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl oder ein Rest der Formel



R³ Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkoxy, C₃-C₈-Cycloalkylmethoxy, Phenoxy oder ein Rest



R⁴ Wasserstoff oder ein Rest



45 R⁵ -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ oder Cyano,

2

R⁶ ein Rest R⁵, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl,

R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₈-Cycloalkylmethyl oder Phenyl,

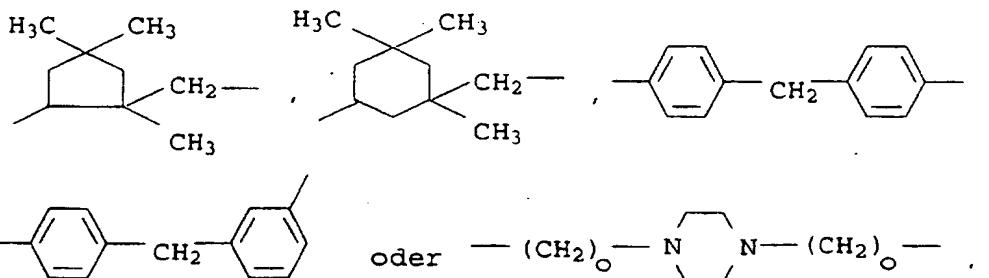
5 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl, C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxy carbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann,

10 R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxy carbonylreste, Halogene, 15 Hydroxygruppen, Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste substituiert sein kann,

X Sauerstoff, Schwefel oder -NR⁹-

20 A C₂-C₃₀-Alkylen, wobei nicht benachbarte CH₂-Gruppen durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₃-C₈-Cycloalkylen, C₃-C₈-Cycloalkyl-bismethylen, Phenylene, Biphenylene oder folgende Reste

25



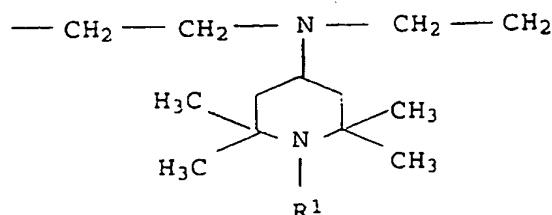
30

35

40

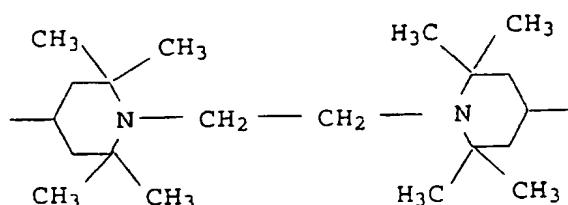
45

5



oder

10



15 in denen

n 2 bis 12

m 1 bis 2 000 und

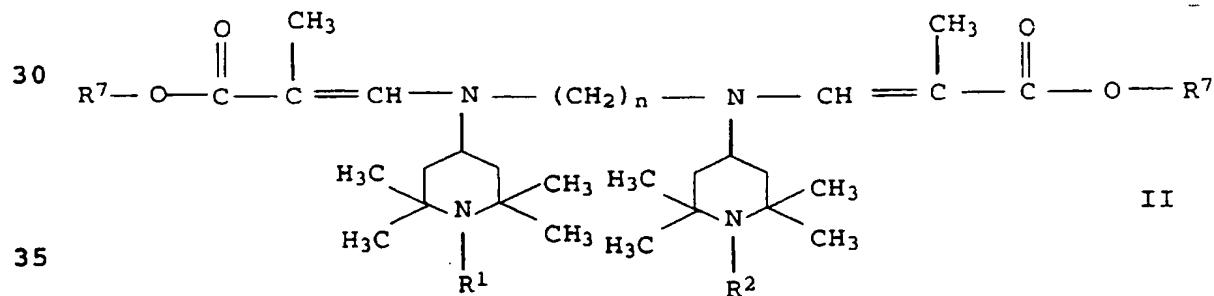
20

o 2 oder 3

bedeuten.

25 Weiterhin betrifft die Erfindung Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der allgemeinen Formel II

30



35

in welcher die Variablen die oben angegebene Bedeutung haben, die Herstellung der Polykondensate I und der Tetramethylpiperidin gruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylate, die Verwendung der Polykondensate zum Stabilisieren von organischem Material sowie gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material, welches die Polykondensate I enthält.

45 Organisches Material; insbesondere Kunststoffe und Lacke, wird bekanntermaßen schnell durch die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme zerstört. Diese Zerstörung zeigt sich üblicherweise in

Vergilbung, Verfärbung, Rißbildung oder Versprödung des Materials. Mit Lichtschutzmitteln und Stabilisatoren soll daher ein zufriedenstellender Schutz gegen die Zerstörung von organischen Material durch Licht, Sauerstoff und Wärme erzielt werden.

5

Aus WO-9311111 sind Tetramethylgruppen enthaltende Polykondensate bekannt, die β -Aminoacrylsäureestergruppen enthalten und als Stabilisatoren für organisches Material, insbesondere für Kunststoffe, Verwendung finden.

10

Die bekannten Tetramethylgruppen enthaltenden Polykondensate lassen jedoch hinsichtlich ihrer Verträglichkeit mit verschiedenen Kunststoffen sowie besonders hinsichtlich der Dauer ihrer Schutzwirkung noch zu wünschen übrig.

15

Die Aufgaben der vorliegenden Erfindung war es daher, Stabilisatoren für organisches Material bereitzustellen, welche einen wirkungsvolleren Schutz mit sich bringen und insbesondere eine lange Schutzwirkung aufweisen.

20

Demgemäß wurden die eingangs beschriebenen Polykondensate der allgemeinen Formel I gefunden.

Als C₁-C₁₂-Alkylreste für R¹, R², R⁶, R⁷, R⁹ und R¹⁰ kommen beispielsweise Methyl, Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Amyl, iso-Amyl, sec.-Amyl, tert.-Amyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, n-Octyl, 2-Ethylhexyl, n-Nonyl, iso-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, und n-Dodecyl in Betracht.

30

Als C₁-C₈-Alkylreste R⁸ kommen z. B. die entsprechenden oben genannten Alkylreste in Betracht.

Geeignete C₁-C₂₀-Alkoxygruppen für R¹, R² und R³ enthalten beispielsweise die oben genannten Alkylreste sowie n-Tridecyl, iso-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl n-Octadecyl, n-Nonadecyl oder Eicosyl sowie deren verzweigte Isomere oder auch Gemische verschiedener dieser Alkylreste.

Als C₃-C₈-Cycloalkylgruppen für R⁷ und R⁸ kommen beispielsweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl in Betracht. Auch als Cycloalkoxygruppen für R³, als Cycloalkylmethoxygruppen für R³ sowie als Cycloalkylmethylgruppen für R⁷ kommen Reste in Betracht, welche diese Cycloalkylgruppen enthalten.

Als Reste R⁹ und R¹⁰ kommen beispielsweise Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl und Cyclooctyl in Betracht.

Als C₃-C₅-Alkenylgruppen für R⁸ kommen beispielsweise die verschiedenen isomeren Propenyl-, Butenyl- und Pentenylreste in Betracht.

Als Reste R¹ und R² kommen weiterhin C₂-C₄-Hydroxyalkylreste in Betracht, wie die verschiedenen Isomeren von Hydroxyethyl, 10 Hydroxypropyl und Hydroxybutyl.

Als Brückenglieder A kommen beispielsweise C₂-C₃₀-Alkylen, wie besonders Ethylen und die linearen Isomeren von Butylen, Hexylen, Octylen, Decylen und Dodecylen in Betracht. Besonders bevorzugt 15 ist der 1,2-Ethylen- und der Hexamethylenrest. Bevorzugter Cycloalkylenrest A ist der Cyclohexylenrest.

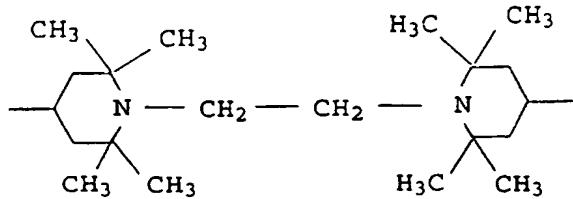
Bevorzugte Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate I sind solche, in denen R¹ und R² Wasserstoff, Methyl, Formyl, 20 Oxyd oder einen Rest der Formel -CR⁶=CH-R⁵ bedeuten.

Weiterhin sind Tetramethylpiperidingruppen enthaltende Polykondensate I bevorzugt, in denen m eine Zahl zwischen 3 und 150 ist.

25

Ebenfalls bevorzugt sind Polykondensate I, in denen A C₂-C₂₀-Alkylen oder eine Gruppe.

30



35

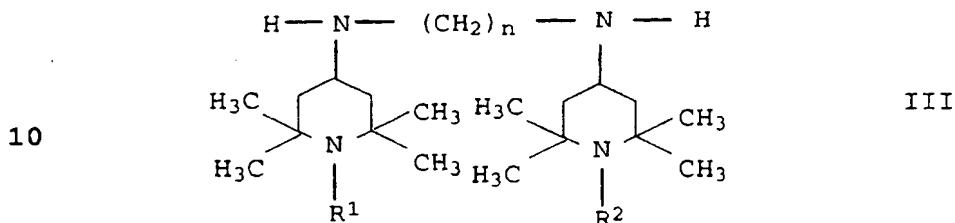
bedeutet.

Als synthetische Vorstufen für die Polykondensate I können Tetramethylpiperidingruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der allgemeinen Formel II dienen. Von den 2-Methyl-3-aminoacrylatderivaten II sind solche bevorzugt, in denen R⁷ Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet.

45

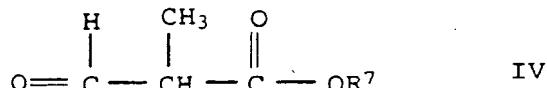
Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Tetramethylgruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylaten der allgemeinen Formel II ist dadurch gekennzeichnet, daß man Tetramethylpiperidin enthaltende Diamine der allgemeinen Formel III

5



15 mit 2-Formylpropionsäurederivaten der allgemeinen Formel IV

20



umgesetzt.

Die Umsetzung wird vorzugsweise in einem organischen Lösungsmittel durchgeführt, welches gleichzeitig als Wasserschlepper dient. Durch azeotrope Destillation wird die Kondensation unterstützt. Temperatur und Druck sind für die Reaktion keine kritischen Parameter. Die Reaktion wird üblicherweise zwischen 20 und 150°C durchgeführt, vorzugsweise bei der Siedetemperatur des Azeotrops.

Als inerte organische Lösungsmittel für diese Umsetzung kommen z. B. Aromaten wie Benzol, Toluol, Xylool, Mesitylen, Chlorbenzol, Nitrobenzol oder Dichlorbenzol, Ether wie Glykoldimethylether, 35 Glykoldiethylether oder Methyl-tert.-butylether, Etherole wie Glykolmonomethylether, Glykolmonoethylmethylether oder Glykolmonobutyl-ether, Amide wie Dimethylformamid oder Dimethylacetamid, Ester wie Essigsäurebutylester, Essigsäureethylester, Propionsäuremethylester, Benzoesäuremethylester oder Benzoesäureethylester oder 40 Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, iso-Propanol, n-Butanol, iso-Butanol, tert.-Butanol oder Glykol in Betracht.

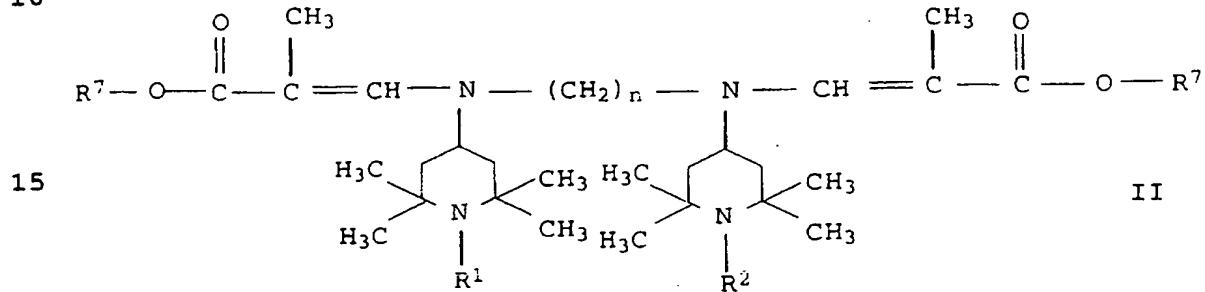
Unter den Reaktionsbedingungen wird der Piperidinstickstoff nicht zur Reaktion gebracht. Die Einführung der Substituenten R¹ und R² 45 kann daher auch nach der Umsetzung mit der Verbindung IV erfolgen, beispielsweise durch Umsetzung mit Acetylencarbonsäurestern, wie in DE-A-4140304 beschrieben, durch Alkylierung mit Alkyl-

halogeniden, beispielsweise unter den Bedingungen der Leukart-Wallach-Reaktion, durch Formylierung mit Ameisensäure/Essigsäureanhydrid oder durch Oxidation mit Wasserstoffperoxid zum N-Oxyl.

5

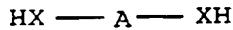
Ein erfindungsgemäßes Verfahren zur Herstellung von Tetramethyl-piperidin gruppen enthaltenden Polykondensaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 ist dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II

10



15

20 mit Verbindungen der allgemeinen Formel V



25 in der die Variablen die oben angegebene Bedeutungen haben, in der Schmelze oder in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt und dabei die entstehenden flüchtigen Produkte R⁷OH abdestilliert.

30 Diese Kondensationsreaktion kann z. B. wie die oben geschilderte Reaktion in den genannten inerten organischen Lösungsmitteln durchgeführt werden. Vorzugsweise wird die Reaktion jedoch in der Schmelze bei Temperaturen von 120° - 260°C, besonders bevorzugt bei 160° - 240°C in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt.

35 Als Katalysator sind beispielsweise Tetraalkylorthotitanate, Zinn-Verbindungen wie Dialkylzinnacetat oder Zinnoxid, basische Verbindungen wie Alkalimetallalkoholate, insbesondere Natrium-methylat sowie Lithium- oder Natriumamid geeignet.

40 Die Katalysatoren werden üblicherweise in Konzentrationen zwischen 0,01 und 10 mol-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 5 mol-%, jeweils bezogen auf die Molmenge der Komponente II, eingesetzt.

45 Die Polykondensationsreaktion kann z. B. in üblichen Rührreaktoren durchgeführt werden. Bevorzugt nimmt man die Umsetzung jedoch in Knetern oder Ein- oder Doppelschneckenextrudern vor. Die bei der Reaktion entstehenden Reaktionsprodukte wie Methanol

oder Ethanol werden dabei vorzugsweise kontinuierlich, unter Normaldruck oder unter verminderter Druck, abdestilliert.

Die erfindungsgemäßen Polykondensate I finden Verwendung als 5 Stabilisatoren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

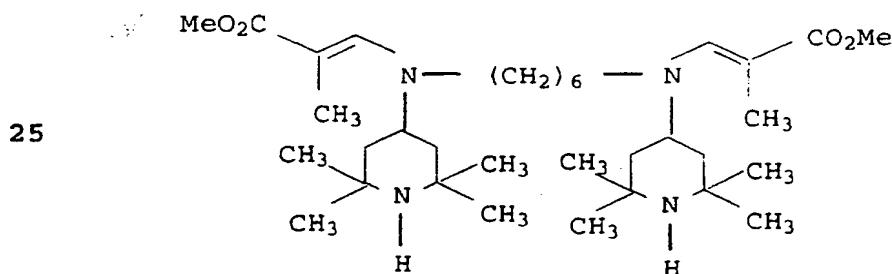
Insbesondere eignen sich die erfindungsgemäßen Polykondensate I zur Stabilisierung von Kunststoffen und Lacken.

10 Die erfindungsgemäßen Polykondensate zeichnen sich neben ihrer geringen Migrationsneigung insbesondere durch ihre gute Kompatibilität mit verschiedenen Kunststoffen sowie durch die lange Dauer ihrer Schutzwirkung aus.

15 Beispiele

Beispiel 1:

20 Herstellung der Verbindung



30 394 g N,N'-Bis-(2,2,6,6-tetramethyl-4-piperidyl)-1,6-hexandiamin wurden in 1500 ml Toluol bei 60°C gelöst. Dann wurden langsam 255 g 2-Formylpropionsäuremethylester zudosiert, wobei die Innentemperatur kräftig anstieg. Nach Zulaufende wurden weitere 3 Stunden 35 am Wasserauskreiser gekocht, wobei insgesamt 36 ml Wasser abgetrennt wurden. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 10°C abgekühlt, das ausgefallene Produkt wurde abgesaugt, mit 500 ml Petrolether gewaschen und anschließend im Vakuum bei 50°C getrocknet. Die Rohausbeute betrug 535 g. Nach Umkristallisation aus 40 Essigester erhielt man 511 g farbloses Wertprodukt

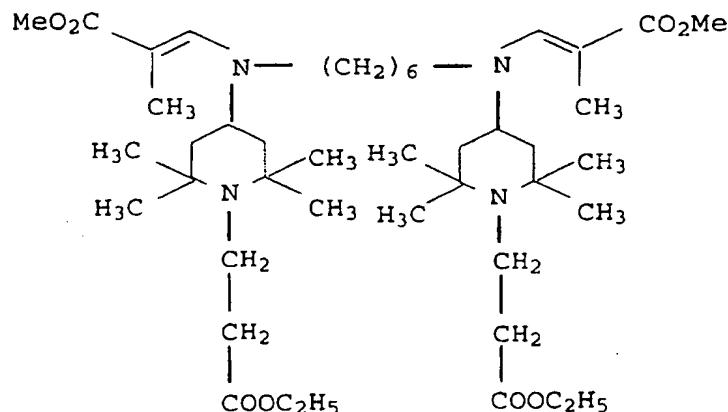
Ausbeute 87 %

Schmelzp. 163 - 164°C

Beispiel 2:

Herstellung der Verbindung

5



10

15

25

30

59 g der Verbindung aus Beispiel 1 wurden in 100 ml Ethanol gelöst und auf 50°C erwärmt. Dann wurden 24 g Propiolsäureethylester zugetropft und weitere fünf Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das auskristallisierte Produkt abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Man erhielt 71,2 g Rohprodukt (Schmelzp. 160 - 162°C), welches aus Methanol umkristallisiert wurde.

Ausbeute: 72 %

Schmelzp. 163 - 164°C

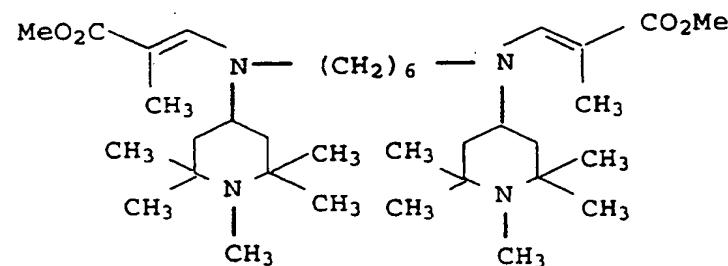
Beispiel 3:

35

Herstellung der Verbindung

35

40



29,5 g der Verbindung aus Beispiel 1 wurden mit 23,0 g Ameisensäure vermischt und 20 min gerührt, wobei die Temperatur auf 36°C anstieg. Dann wurden 9,72 g 37%ige Formaldehydlösung langsam

10

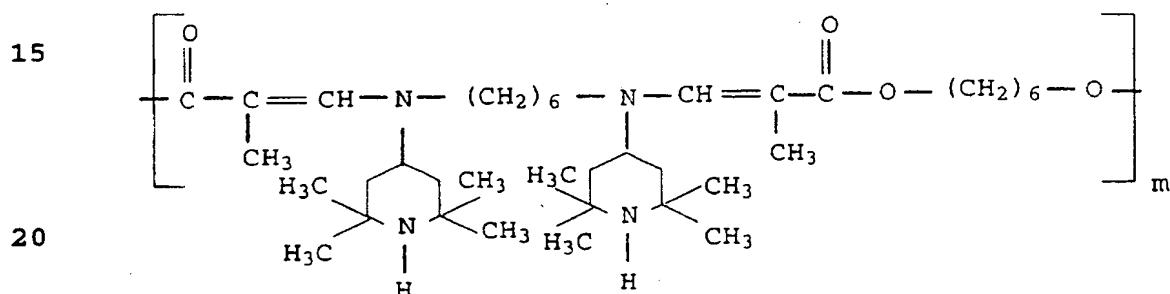
zugetropft. Anschließend wurde noch zwei Stunden bei 95 - 100°C gerührt.

Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurden 150 ml Eiswasser 5 zugesetzt, der pH-Wert mit 10%iger Natronlauge auf 9,5 eingestellt und zweimal mit Methylchlorid extrahiert. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat wurde das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand durch Chromatografie an Kieselgel gereinigt. Man erhielt 16 g eines leicht gelblichen Öles.

10

Beispiel 4

Herstellung des Polykondensats



25 20,5 g der Verbindung aus Beispiel 1, 5,9 g 1,6-Hexandiol und 0,1 g Natriummethylat wurden für 1 Stunde bei 190° unter Abdestillieren der flüchtigen Reaktionsprodukte gerührt. Die erstarrte Produktschmelze wurde aufgemahlen. Man erhielt 29 g Polymer.

30

Analog wurden die folgenden Beispielversuche durchgeführt

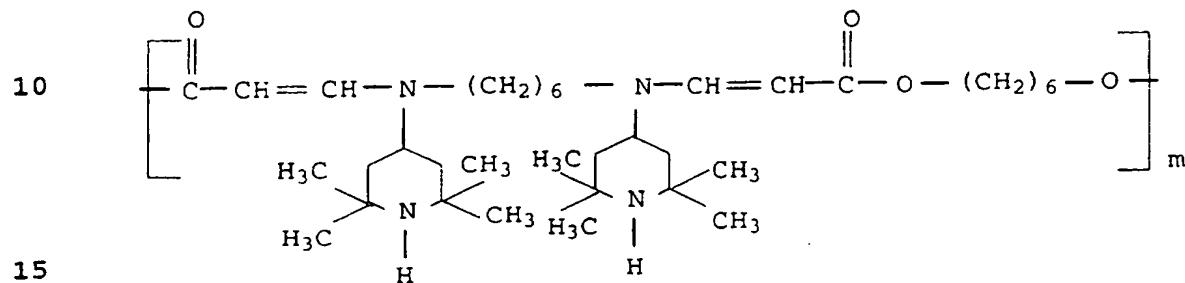
Beispiel	Reaktionszeit [Stunden]	Temperatur [°C]	k-Wert [2%ig; CH ₂ Cl ₂])	Molmasse osmometrisch
35	4	190	13,9	1200
5	4	190	15,5	1700
6	7	160	16,8	2300
7	1	220	24,9	4000
40	8	220	29,5	7600
9	7	190	21,6	3300
10	4	160	19,9	2600
11	4 + 1 (50mbar)	160	27,3	6400

45

Beispiel 12

Vergleichsversuch

5 0,1 Gew.-% des Stabilisators aus Beispiel 7 bzw. 0,1 Gew.-% der
Verbindung



(Herstellung siehe DE-A-4139606) wurden in Polyethylen vom Typ
20 Lupolen® 1840 D (Hersteller BASF AG, Ludwigshafen) durch einmali-
ges Extrudieren bei 220°C MasseTemperatur im Polymer gelöst und
das anfallende Granulat zu einer 200 µm dicken Folie bei 220°C
verpresst. Die Folienprüförper wurden in einem Schnellbewitte-
rungsgerät vom Typ Xenotest 1200 auf ihre Licht- und Wettgerecht-
heit getestet. Ein Maß für den photooxidativen Abbau des Polyme-
ren ist die Abhängigkeit der mechanischen Eigenschaften des Prüf-
körpers von der Bewitterungszeit. Gemessen wird die Zeit bis zur
25 Versprödung der Folie. Die Vergleichsverbindung war bereits nach
3000 Stunden, die Verbindung aus Beispiel 7 erst nach 4000 Stun-
den versprödet.

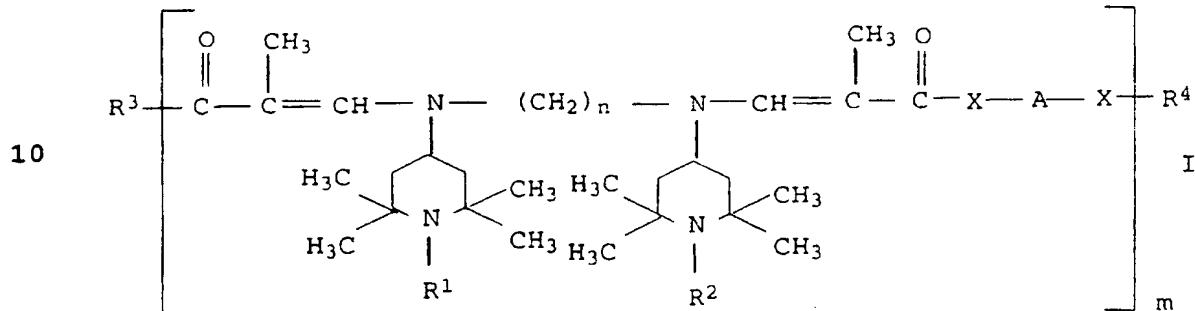
35

40

45

Patentansprüche

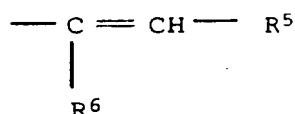
1. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende Polykondensate der
5 allgemeinen Formel I



in der die Variablen die folgende Bedeutung haben:

20

R¹, R² Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₂-C₄-Hydroxyalkyl,
C₁-C₂₀-Alkoxy, Oxy, Hydroxyl, Allyl, Benzyl, Formyl
oder ein Rest der Formel



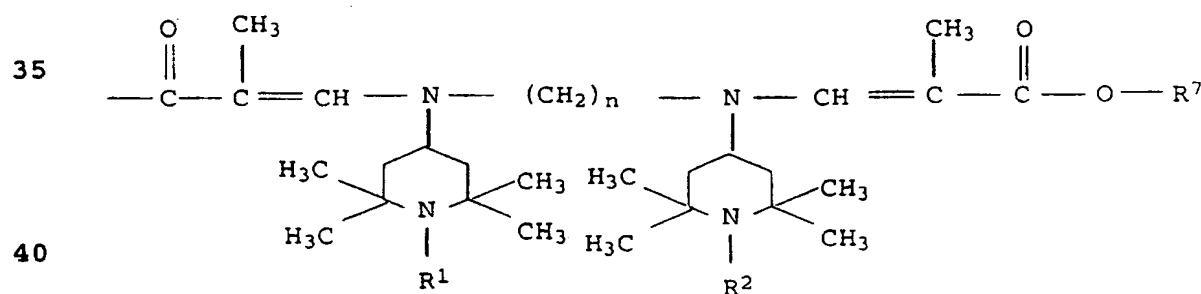
25

R³ Hydroxy, C₁-C₁₂-Alkoxy, C₃-C₈-Cycloalkoxy, C₃-C₈-Cycloalkylmethoxy, Phenoxy oder ein Rest



30

R⁴ Wasserstoff oder ein Rest



R⁵ -COOR⁸, -COR⁹, -CONR⁹R¹⁰ oder Cyano,

45

R⁶ ein Rest R⁵, Wasserstoff oder C₁-C₁₂-Alkyl,

13

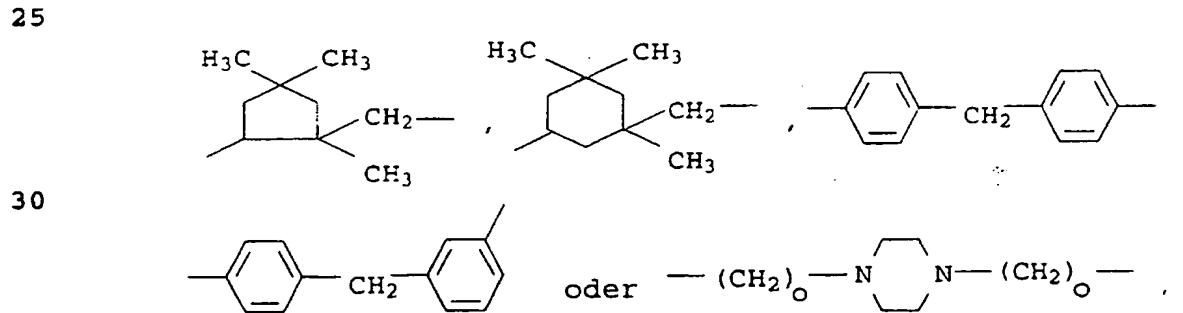
R⁷ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₃-C₈-Cycloalkyl,
C₃-C₈-Cycloalkylmethyl oder Phenyl.

5 R⁸ Wasserstoff, C₁-C₈-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl,
C₃-C₅-Alkenyl oder Phenyl, welches durch ein bis drei
Methyl- oder Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste,
C₁-C₄-Alkoxy carbonylreste, Halogene, Hydroxygruppen,
Phenoxygruppen, Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylyl-
reste substituiert sein kann.

10 R⁹, R¹⁰ Wasserstoff, C₁-C₁₂-Alkyl, C₅-C₈-Cycloalkyl oder
Phenyl, welches durch ein bis drei Methyl- oder
Ethylreste, C₁-C₄-Alkoxyreste, C₁-C₄-Alkoxy carbonyl-
reste, Halogene, Hydroxygruppen, Phenoxygruppen,
15 Phenylgruppen, Tolylreste oder Xylylreste sub-
stituiert sein kann.

X Sauerstoff, Schwefel oder -NR⁹-

20 A C₂-C₃₀-Alkylen, wobei nicht benachbarte CH₂-Gruppen
durch Sauerstoff ersetzt sein können, C₃-C₈-Cyclo-
alkylen, C₃-C₈-Cycloalkyl-bismethylen, Phenylene,
Biphenylen oder folgende Reste

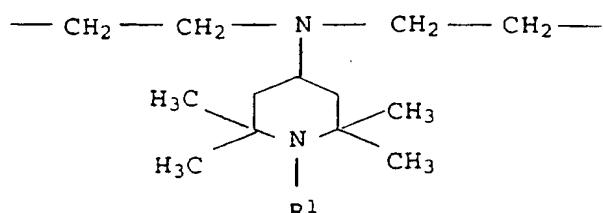


35

40

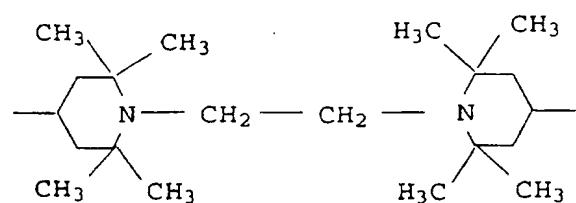
45

5



oder

10



15 in denen

n 2 bis 12

m 1 bis 2 000 und

20

o 2 oder 3

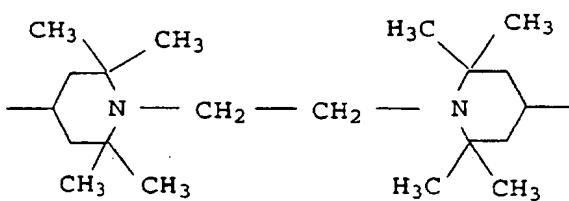
bedeuten.

25 2. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende Polykondensate nach Anspruch 1, in denen R¹ und R² Wasserstoff, Methyl, Formyl, Oxyl oder einen Rest der Formel -CR⁶=CH-R⁵ bedeuten.

3. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende Polykondensate nach 30 Anspruch 1 oder 2, in denen m eine Zahl zwischen 3 und 150 ist.

4. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende Polykondensate nach 35 den Ansprüchen 1 bis 3, in denen A C₂-C₂₀-Alkylen oder eine Gruppe der Formel

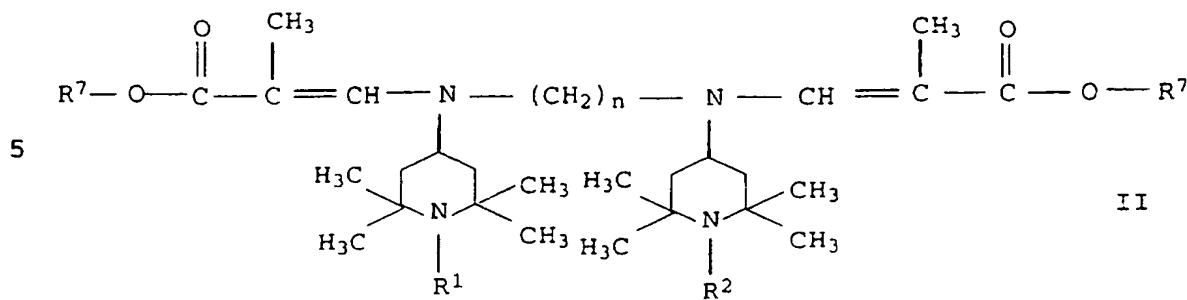
40



bedeutet.

45

5. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate der allgemeinen Formel II

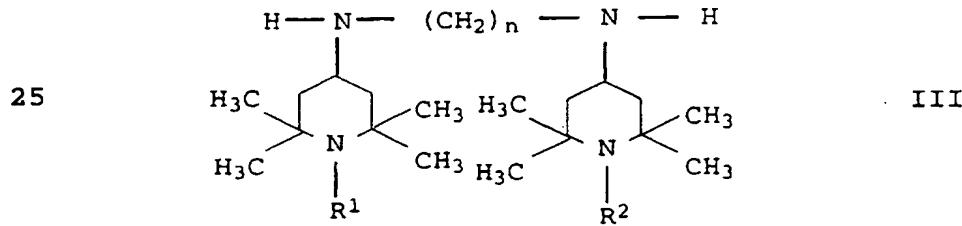


10

in welcher die Variablen die oben angegebene Bedeutung haben.

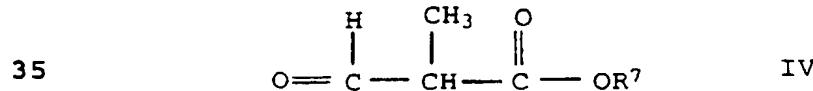
6. Tetramethylpiperidin gruppen enthaltende 2-Methyl-3-aminoacrylate nach Anspruch 5, in denen R⁷ Wasserstoff oder
15 C₁-C₁₂-Alkyl bedeutet.

7. Verfahren zur Herstellung von Tetramethylpiperidin gruppen enthaltenden 2-Methyl-3-aminoacrylaten der allgemeinen Formel II gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß man Tetramethylpiperidin enthaltende Diamine der allgemeinen
20 Formel III



30

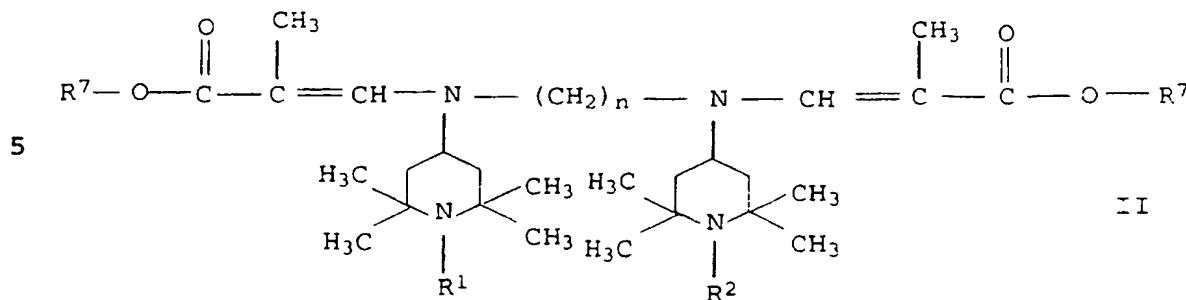
mit 2-Formylpropionsäurederivaten der allgemeinen Formel IV



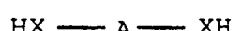
umgesetzt.

40 8. Verfahren zur Herstellung von Tetramethylpiperidin gruppen enthaltenden Polykondensaten I gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der allgemeinen Formel II gemäß Anspruch 5

45



mit Verbindungen der allgemeinen Formel V



V

15 in der die Variablen die oben angegebenen Bedeutungen haben, in der Schmelze oder in einem inerten Lösungsmittel umgesetzt und dabei die entstehenden flüchtigen Produkte R⁷OH abdestilliert.

20 9. Verwendung der Polykondensate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 zum Stabilisieren von organischem Material gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme.

10. Verwendung der Polykondensate nach Anspruch 9 zum Stabilisieren von Kunststoffen und Lacken.

25 11. Gegen die Einwirkung von Licht, Sauerstoff und Wärme stabilisiertes organisches Material enthaltend als Stabilisatoren Polykondensate gemäß den Ansprüchen 1 bis 4 in zur Stabilisierung geeigneter Menge.

35

40

45

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l Application No
PCT/EP 97/03043

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C08G63/685 C08G75/26 C08G69/26 C07D211/58

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C08G C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 41 39 606 A (BASF) 3 June 1993 cited in the application see the whole document -----	1-3,9-11

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

1

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
1 October 1997	24.10.97
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Decocker, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l	Application No
	PCT/EP 97/03043

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4139606 A	03-06-93	WO 9311111 A EP 0614458 A JP 7501530 T US 5504211 A	10-06-93 14-09-94 16-02-95 02-04-96

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03043

A. KLASIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C08G63/685 C08G75/26 C08G69/26 C07D211/58

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08G C07D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie ^a	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 41 39 606 A (BASF) 3.Juni 1993 in der Anmeldung erwähnt siehe das ganze Dokument -----	1-3,9-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

- * Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen
- *A* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- *E* Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- *L* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- *O* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- *P* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

- *T* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- *X* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- *Y* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht auf erforderlicher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- *g* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

1

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
1. Oktober 1997	24.10.97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Decocker, L

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP 97/03043

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4139606 A	03-06-93	WO 9311111 A EP 0614458 A JP 7501530 T US 5504211 A	10-06-93 14-09-94 16-02-95 02-04-96